

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日

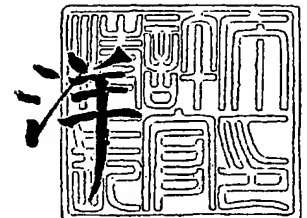
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 3 0 0 6 4  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 4 3 0 0 6 4 ]

出 願 人  
Applicant(s): エスケー化研株式会社

2 0 0 5 年 2 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 2 1 0 1

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P03614SK  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09D183/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府茨木市清水 1 丁目 2 5 番 1 0 号 エスケー化研株式会社研  
    研究所内  
    【氏名】 尾上 誠一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府茨木市清水 1 丁目 2 5 番 1 0 号 エスケー化研株式会社研  
    研究所内  
    【氏名】 上村 茂人  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000180287  
    【住所又は居所】 大阪府茨木市南清水町 4 番 5 号  
    【氏名又は名称】 エスケー化研株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100092266  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 崇生  
    【電話番号】 06-6838-0505  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100104422  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 梶崎 弘一  
    【電話番号】 06-6838-0505  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100105717  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 尾崎 雄三  
    【電話番号】 06-6838-0505  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100104101  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 谷口 俊彦  
    【電話番号】 06-6838-0505  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 074403  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9901827

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

pHが4.0以上10.0以下である合成樹脂エマルション（A）、及び粒子径が1～200nmであり、pHが5.0以上8.5未満である中性シリカゾル（B）を必須成分とし、

前記合成樹脂エマルション（A）の固形分100重量部に対し、前記中性シリカゾル（B）を固形分換算にて0.1～50重量部含むことを特徴とする水性塗料組成物。

## 【請求項 2】

前記中性シリカゾル（B）は、疎水化処理が施されたものであることを特徴とする請求項1に記載の水性塗料組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】水性塗料組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた耐汚染性を有する水性塗料組成物に関するものである。本発明組成物は、金属、ガラス、磁器タイル、コンクリート、サイディングボード、押出成型板、プラスチック等の各種素材の表面仕上げに使用することができ、主に建築物、土木構造物等の躯体保護に使用することができる。

【背景技術】

【0002】

近年、建築・土木構造物に使用する塗料分野においては有機溶剤を溶媒とする溶剤型塗料から、水を溶媒とする水性塗料への転換が図られつつある。これは、塗装作業や居住者に対する環境を改善するためや、大気環境汚染を低減する目的で行われているものであり、年々水性化が進んできている。

【0003】

公知の水性塗料の中には、耐候性、耐水性などに関しては溶剤型塗料と同等レベルの性能を有するものもある。しかし、特に耐汚染性に着目してみると、低汚染型と唱われる水性塗料でさえ、溶剤型の低汚染型塗料のレベルには及ばないのが現状である。

【0004】

また、水性塗料による塗膜は一般的に溶剤型の塗料による塗膜に比べて、塗膜硬度が低く、汚染物質が付着した時の染み込み性が高い傾向にある。従って、一度汚染物質が付着すると、塗膜表面からその汚れを除去することは困難な場合が多い。

【0005】

建築・土木構造物に使用することができる溶剤型の低汚染型塗料として、塗料中にオルガノシリケート及び／又はその縮合物（以下「オルガノシリケート等」という）を配合する技術が開示されている（特許文献1）。特許文献1の技術は、有機溶剤系の塗料中にオルガノシリケート等を配合し、塗膜形成後に酸処理することによって塗膜表面を親水性にし、油性の汚染物質を付着しにくくし、さらに付着した汚染物質を降雨等の水滴とともに洗い流してしまう性能を有することを特徴としている。

【0006】

特許文献1に記載の塗料において使用されるオルガノシリケート等は、水との反応性を有するアルコキシシリル基を有しており、水系塗料に添加すると、オルガノシリケート等の加水分解縮合反応を制御することができないため、短時間で急激に塗料粘度が上昇し、さらには塗料全体がゲル化してしまい、塗装作業に支障をきたしてしまうという問題や、水性塗料とオルガノシリケート等との相溶性が悪く、混合後に凝集物を生じるという問題も有している。特に、一般にグロスペイントと呼ばれる高光沢の水性塗料においては、この相溶性の悪さによって、表面光沢が極端に低下してしまうという欠点もある。さらに、たとえ混合後直ちに塗装を行い、塗膜を形成した場合においても、十分な耐汚染性を得ることができないという欠点がある。特に、塗膜形成初期段階においては、オルガノシリケート等に起因する粘着性によって、却って汚染物質が付着しやすくなるという問題が発生してしまう。

【0007】

係る問題を解決する水性塗料として、ポリオキシアルキレン基を有するアルコキシシラン縮合物を低汚染化剤として使用する塗料が公知である（特許文献2）。特許文献2に記載の水性低汚染型塗料は、ポリオキシアルキレン基を有するアルコキシシラン縮合物とエマルション樹脂塗料の2液型の塗料であり、アルコキシシラン縮合物のエマルション樹脂塗料との相溶性が改善された水性低汚染型塗料である。

【特許文献1】W094/06870号公報

【特許文献2】W099/05228号公報

【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

特許文献2に記載の水性低汚染型塗料は、低汚染化剤にポリオキシアルキレン基を付与することによってアルコキシシラン縮合物とエマルジョン塗料との相溶性が改善されており、形成される塗膜は光沢が比較的良好であり、耐汚染性も有する。

## 【0009】

しかし、特許文献2の水性低汚染型塗料においてもポリオキシアルキレン基含有アルコキシシラン縮合物は、水との反応性を有するアルコキシシリル基が残存しており、加水分解縮合反応性は大きく変化していない。このため、特許文献2の水性低汚染型塗料を市場で流通させるにはエマルジョン樹脂塗料と低汚染化剤であるアルコキシシラン縮合物とを別成分とし、塗装時に混合する2成分タイプの塗料としなければならず、水との反応性を有するアルコキシシラン縮合物は、水分を吸収しないように特別の保存形態とすることが必要であり、改善が求められていた。

## 【0010】

本発明は、このような問題点に鑑みなされたものであり、低汚染化剤の保存を簡素化することができ、低汚染化剤をエマルジョン樹脂塗料と混合した場合の塗料安定性に優れ、しかも耐汚染性にも優れた水性塗料組成物を得ることを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明者は、これらの課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の合成樹脂エマルジョンと中性シリカゾルを必須成分とする水性塗料組成物が安定性に優れ、しかも耐汚染性にも優れた水性塗料組成物であることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0012】

即ち、本発明は以下の水性塗料組成物に関するものである。

1. pHが4.0以上10.0以下である合成樹脂エマルジョン(A)、及び粒子径が1~200nmであり、pHが5.0以上8.5未満である中性シリカゾル(B)を必須成分とし、

前記合成樹脂エマルジョン(A)の固形分100重量部に対し、前記中性シリカゾル(B)を固形分換算にて0.1~50重量部含むことを特徴とする水性塗料組成物。

2. 前記中性シリカゾル(B)は、疎水化処理が施されたものであることを特徴とする請求項1に記載の水性塗料組成物。

## 【発明の効果】

## 【0013】

上記構成を有する本発明の水性塗料組成物では、塗料粘度の上昇が抑制されており、塗装作業における取扱いが容易であり、塗装作業の効率を高めることができる。またグロスペイントに適用した場合には、光沢値の高い塗膜を得ることができる。

## 【0014】

さらに、本発明の水性塗料組成物により形成された塗膜は、優れた耐汚染性を発揮するものである。特に、塗膜形成初期段階においても汚染物質が付着しにくいという特徴を有する。

## 【0015】

本発明によれば、低汚染化剤である(B)成分とエマルジョン樹脂塗料とからなる2成分型の塗料とした場合であっても低汚染化剤(B)の保存形態を簡素化することができ、さらには(A)成分と(B)成分とを予め混合した1液型低汚染塗料を設計することも可能である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

## 【0017】

本発明を構成する(A)成分は、pHが4.0以上10.0以下の合成樹脂エマルシヨ

ン（以下「(A)成分」という）である。この(A)成分は結合剤として作用するものである。

#### 【0018】

(A)成分のpHは通常4.0以上10.0以下、好ましくは5.0以上9.5以下、より好ましくは6.0以上9.0以下、さらに好ましくは7.0以上8.5以下である。このようなpHの(A)成分を使用することにより、(B)成分とを混合しても良好な塗料安定性を確保することができる。pHが上記範囲外である場合は、(A)成分と後述の(B)成分とを混合した際に、凝集物が発生したり、短時間で塗料粘度が上昇したりする。極端な場合には、塗料がゲル化してしまうおそれもある。

#### 【0019】

(A)成分としては、pHが上記範囲内であれば、各種合成樹脂エマルジョンを使用することができる。具体的には、例えば、アクリル樹脂系エマルジョン、アクリルシリコン樹脂系エマルジョン、フッ素樹脂系エマルジョン、ウレタン樹脂系エマルジョン等が挙げられる。

#### 〔アクリル樹脂系エマルジョン〕

アクリル樹脂系エマルジョンとしては、アクリル系単量体、およびアクリル系単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

#### 【0020】

アクリル系単量体は、特に限定されないが、例えば、メチル（メタ）アクリレート（メチルアクリレートまたはメチルメタアクリレートのいずれかであることを示す。以下において同じ。）、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのアルキル基含有（メタ）アクリル系単量体；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有（メタ）アクリル系単量体；（メタ）アクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどのアミノ基含有（メタ）アクリル系単量体；（メタ）アクリルアミド、エチル（メタ）アクリルアミドなどのアミド含有（メタ）アクリル系単量体；アクリロニトリルなどのニトリル基含有（メタ）アクリル系単量体；グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有（メタ）アクリル系単量体等を例示できる。

#### 【0021】

アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル単量体；マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などのスルホン酸含有ビニル単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレンなどの塩素含有単量体；ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどの水酸基含有アルキルビニルエーテル；エチレングリコールモノアリアルエーテル、プロピレングリコールモノアリアルエーテルジエチレングリコールモノアリアルエーテルなどのアルキレングリコールモノアリアルエーテル；エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの $\alpha$ -オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどのビニルエステル；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル；エチルアリアルエーテル、ブチルアリアルエーテルなどのアリアルエーテル等を例示できる。

#### 【0022】

合成樹脂エマルジョンとして、アクリル樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐久性が優れていること、低コストであること、樹脂設計の自由度が高いこと、グロスペイントでの光沢度が高いことなどが優れている点で有利である。

#### 〔アクリルシリコン樹脂系エマルジョン〕

アクリルシリコン樹脂系エマルジョンとしては、珪素含有アクリル系単量体、および珪

素含有アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

【0023】

珪素含有アクリル系単量体としては、特に限定されないが、たとえば、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどの加水分解性シリル基含有ビニル系単量体等を例示できる。

【0024】

珪素含有アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体としては、たとえば、前述のアクリル樹脂系エマルジョンで使用される単量体等を、特に限定なく使用できる。

【0025】

合成樹脂エマルジョンとして、アクリルシリコン樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐候性、耐黄変性、耐久性、耐薬品性、耐汚染性などが優れている点で有利である。

〔フッ素樹脂系エマルジョン〕

フッ素樹脂系エマルジョンとしては、フッ素含有単量体、およびフッ素含有単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

【0026】

フッ素含有単量体としては、たとえば、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのフッ素含有（メタ）アクリレート等が例示される。

【0027】

フッ素含有単量体と共重合可能な他の単量体としては、たとえば、前述のアクリル樹脂系エマルジョンで使用される単量体等を、特に限定なく使用できる。

【0028】

合成樹脂エマルジョンとして、フッ素樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐候性、耐黄変性、耐久性、耐薬品性、耐汚染性など優れている点で有利である。

〔ウレタン樹脂系エマルジョン〕

ウレタン樹脂系エマルジョンとは、塗膜形成後の塗膜中にウレタン結合を有するエマルジョンを総称する。即ち、塗膜形成前からウレタン結合を有するものでもよいし、塗膜形成後の反応によりウレタン結合を形成するものでもよい。エマルジョンの形態としては、1液型でもよいし、2液型であってもよい。

【0029】

1液型としては、ウレタン結合を有する重合性単量体を他の共重合可能な単量体と共重合する方法、ウレタン結合を有する水性樹脂の存在下に重合性不飽和単量体を重合する方法、反応基を有する水性ウレタン樹脂と、該反応基と反応することのできる基を含むエマルジョンとを混合する方法等が挙げられる。

【0030】

2液型としては、水分散性イソシアネートと水酸基含有エマルジョンとの組み合わせ等が挙げられる。

【0031】

合成樹脂エマルジョンとして、ウレタン樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐久性、耐溶剤性、耐薬品性、耐汚染性などが優れている点で有利である。

〔その他の架橋反応型エマルジョン〕

合成樹脂エマルジョンの中で、前記の水酸基とイソシアネート化合物による架橋反応以外に、カルボニル基とヒドラジド基、カルボン酸と金属イオン、エポキシ基とアミン、エポキシ基とカルボキシ基、カルボン酸とアジリジン、カルボン酸とカルボジイミド、カルボン酸とオキサゾリン、アセトアセテートとケチミンなどを利用した架橋反応を形成す

るエマルションを使用することも可能である。架橋反応型エマルションは、1液タイプであっても、2成分以上の多成分タイプであってもよい。

#### 【0032】

合成樹脂エマルションとして、架橋反応型エマルションを用いた場合は、耐久性、耐溶剤性、耐薬品性、耐汚染性などが優れており、有利である。

#### 【0033】

(A) 成分は、上述の条件を満たす限り、公知の方法で製造することができる。例えば、水性媒体中での乳化重合、懸濁重合、分散重合、溶液重合、酸化還元重合等で製造することができ、必要に応じ、多段階重合で製造することもできる。この際に、必要に応じ、乳化剤、開始剤、分散剤、連鎖移動剤、緩衝剤等またはその他の添加剤等を適宜使用することができる。

#### 【0034】

本発明における (B) 成分は、粒子径が  $1 \sim 200 \text{ nm}$  であり、 $\text{pH}$  が  $5.0$  以上  $8.5$  未満である中性シリカゾル（以下「(B) 成分」という）である。

#### 【0035】

(B) 成分を構成する粒子は、シリケートの加水分解縮合によって形成されるものであり、シリカを主成分とするため硬度が高く、かつその粒子表面にシラノール基 ( $\text{Si-OH}$ ) を有する化合物である。本発明では、このような (B) 成分粒子の硬度と表面官能基の相乗的作用によって、優れた耐汚染性を発揮することができる。その具体的な作用機構は明らかではないが、塗膜形成時に (B) 成分が塗膜表面に配向し、塗膜表面の硬度と親水性を高めているものと推測される。

#### 【0036】

(B) 成分の粒子径は、1次粒子径として通常  $1 \sim 200 \text{ nm}$ 、好ましくは  $5 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは  $10 \sim 50 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは  $20 \sim 40 \text{ nm}$  である。粒子径が大きすぎる場合、クリアー塗料においては塗膜の透明性が損われ、グロスエナメルにおいては光沢が不十分となる等、形成塗膜の外観に悪影響を及ぼすおそれがある。粒子径が小さすぎる場合は、耐汚染性において十分な効果が得られないおそれがある。(B) 成分の平均1次粒子径は、 $5 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは  $10 \sim 50 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは  $20 \sim 40 \text{ nm}$  である。

#### 【0037】

(B) 成分の  $\text{pH}$  は  $5.0$  以上  $8.5$  未満であることが必要であり、 $6.0$  以上  $8.5$  未満であることが好ましく、 $6.5$  以上  $8.0$  以下であることがより好ましく、 $7.0$  以上  $8.0$  以下であることがさらに好ましい。(B) 成分がこのような  $\text{pH}$  に調製されたものであれば、その粒子表面のシラノール基によって、優れた耐汚染効果が発揮される。 $\text{pH}$  が上記範囲外である場合は、耐汚染性が不十分となり、また耐水性、耐候性等の点においても不利となる。

#### 【0038】

本発明における (B) 成分と類似するものとしてコロイダルシリカが挙げられる。通常のコロイダルシリカは、 $\text{pH}$  が  $2 \sim 4$  の酸性タイプ、 $\text{pH}$  が  $9 \sim 11$  のアルカリ性タイプに大別される。これらコロイダルシリカの粒子表面では、いずれも  $\text{Si-OH}$  が解離した状態となっている。具体的に、酸性タイプのコロイダルシリカの粒子表面は  $\text{Si-O}^- \cdot \text{H}^+$  となっている。アルカリ性タイプのコロイダルシリカは、粒子表面が  $\text{Si-O}^- \cdot \text{Na}^+$  である  $\text{Na}$  型と、 $\text{Si-O}^- \cdot \text{NH}_4^+$  である  $\text{NH}_4$  型に分類される。

#### 【0039】

これに対し、本発明における (B) 成分は、粒子表面において  $\text{Si-OH}$  の大半が解離せずに残存した状態となっているものであり、上記コロイダルシリカとは別異の化合物である。本発明では、この (B) 成分の粒子表面特性によって、優れた耐汚染性能が発揮されるものと推測される。

#### 【0040】

(B) 成分としては、電気伝導度が  $3 \text{ mS/cm}$  以下（好ましくは  $2 \text{ mS/cm}$  以下、



さらに好ましくは1mS/cm以下)のものが好適である。なお、ここに言う電気伝導度は、「Model SC82パーソナルSCメータ SC8221-J」(横河電機社製)を用いて測定される値である(測定温度25℃)。

【0041】

このような(B)成分を使用することによって、形成塗膜の耐水性、耐汚染性等をより高めることができる。

【0042】

(B)成分は、シリケート化合物を原料として製造することができる。シリケート化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラsec-ブトキシシラン、テトラt-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等、あるいはこれらの縮合物等が挙げられる。この他、ジメトキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物を併せて使用することもできる。製造時には触媒等を使用することもできる。また、製造過程あるいは製造後に、触媒等に含まれる金属をイオン交換処理等によって除去することもできる。

【0043】

(B)成分の媒体としては、水及び/または水溶性溶剤が使用できる。水溶性溶剤としては、例えば、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類等が挙げられる。本発明では、特に媒体が水のみからなることが望ましい。このような(B)成分を使用することにより、塗料の低揮発性有機溶剤(VOC)化を図ることができる。また、(A)成分と混合した際の凝集物発生を抑制することもできる。

【0044】

(B)成分の固形分は、通常5~50重量%であり、好ましくは10~40重量%、より好ましくは15~30重量%である。(B)成分の固形分がこのような範囲内であれば、(B)成分自体の安定性、さらには(A)成分と(B)成分を混合したときの安定性を確保することができる。固形分が大きすぎる場合は、(B)成分自体が不安定化したり、(A)成分との混合時に塗料が不安定化したりするおそれがある。固形分が小さすぎる場合は、十分な耐汚染効果を得るために、多量の(B)成分を混合しなければならず、塗料設計上、実用的ではない。

【0045】

本発明における(B)成分としては、疎水化処理を施した中性シリカゾル(以下「(B-1)成分」という)が好適である。このような(B-1)成分を使用することにより、耐汚染性をいっそう高めることができる。

【0046】

疎水化処理は、アルコキシシル基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物(以下「(p)成分」という)と、前記中性シリカゾルとの複合化によって行うことが望ましい。

【0047】

(p)成分としては、中性シリカゾルの疎水化効果を有する化合物であれば限定なく使用可能であるが、例えば下記の化合物が例示される。

【0048】

1) アルコキシシラン化合物; テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラsec-ブトキシシラン、テトラt-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブ

ロピルトリプロボキシシラン、プロピルトリプトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロボキシシラン、ブチルトリプトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロボキシシラン、ジメチルジプトキシシラン、ジエチルジメチルシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロボキシシラン、ジエチルジプトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリプロボキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリプロボキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等。

**【0049】**

2) アルコール類；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、イソヘプチルアルコール、*n*-オクタノール、2-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、*n*-ウンデシルアルコール、*n*-ドデシルアルコール、1-3ブタンジオール、1-5ペンタンジオール、ジアセトンアルコール等。

**【0050】**

3) グリコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等。

**【0051】**

4) グリコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等。

**【0052】**

5) フッ素アルコール類；トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール、ノナフルオロ-*n*-ブチルアルコール、1,1,3,3-テトラフルオロイソプロパノール、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エタノール、1,1,1,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブタノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1,1-ビス(トリフルオロメチル)プロパノール、2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)-1-トリルエタノール等。

**【0053】**

上記に例示された化合物の中でも、(p)成分としては、特にフッ素アルコール類が好適である。

**【0054】**

(p)成分は、中性シリカゾルの固形分100重量部に対し、0.01~50重量部(好ましくは0.02~30重量部、さらに好ましくは0.05~10重量部)の比率で混合することが望ましい。このような比率であれば、十分に耐汚染性を高めることができる。

**【0055】**

(p)成分を中性シリカゾル(B)に混合する際には、必要に応じ(p)成分を水や水溶性溶剤等で希釈しておいてもよい。(p)成分と中性シリカゾル(B)とを混合して疎水化処理する際には、必要に応じて触媒を使用することもできる。

**【0056】**

中性シリカゾル(B)と(p)成分との混合・処理時の温度は、下限が10℃以上であ

り、好ましくは20℃以上、より好ましくは40℃以上に設定することが望ましく、上限は200℃以下程度、好ましくは120℃以下、より好ましくは100℃以下に設定することが望ましい。このような温度設定によって、(p)成分と中性シリカゾルとの反応性が高まり、耐汚染効果発現の点においても好ましいものとなる。加温時間は特に限定されないが、通常1～24時間程度である。

#### 【0057】

(B)成分の混合比率は、(A)成分の固形分100重量部に対し、固形分換算で通常0.1～50重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～15重量部である。このような混合比率であれば、本発明の効果を十分に発揮することができる。(B)成分が少なすぎる場合は、十分な耐汚染性を得ることができない。(B)成分が多すぎる場合は、塗膜にひび割れが生じやすくなる。また、グロスペイントにおいては、高光沢の塗膜が得られにくくなる。

#### 【0058】

本発明の水性塗料組成物には、上述の成分の他に、必要に応じて通常塗料に用いられる無機系着色顔料、有機系着色顔料、体質顔料等を配合することができる。また、造膜助剤、可塑剤、凍結防止剤、防腐剤、防黴剤、抗菌剤、消泡剤、顔料分散剤、増粘剤、レベリング剤、湿潤剤、pH調整剤、繊維類、艶消し剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、触媒、架橋剤等の添加剤を使用することもできる。

#### 【0059】

本発明において1液型低汚染塗料を設計する場合には、ポリオキシアルキレンオキサイド鎖含有化合物を添加することが好ましい。好ましいポリオキシアルキレンオキサイド鎖含有化合物としては、ポリオキシアルキレンオキサイド鎖含有アルコキシシラン化合物が例示される。

#### 【0060】

本発明の水性塗料組成物は、コンクリート、モルタル、サイディングボード、押出成形板、プラスチック、合板、金属、ガラス、磁器タイル等の各種素材の表面仕上げに使用することができる。特に、建築物、土木構造物等の躯体の保護・美装に好適である。この際、本発明の水性塗料組成物は、最終の仕上面に施されるものであり、基材に直接塗装することもできるし、何らかの表面処理(シーラー処理、フィラー処理、サーフェーサ処理等)を施した上に塗装することも可能である。

#### 【0061】

塗装方法としては、ハケ塗り、スプレー塗装、ローラー塗装等種々の方法を採用することができる。建材を工場内で塗装する場合は、ロールコーター、フローコーター等によって塗装することも可能である。

#### 【0062】

本発明組成物を塗装する際の塗付量は、塗料の種類や用途により適宜選択すればよく、例えばグロスペイントの場合0.1～0.5kg/m<sup>2</sup>程度となる。塗付時には、水等で希釈することによって、塗料の粘性を適宜調製することもできる。希釈割合は、通常0～20重量%程度である。

#### 【0063】

本発明組成物を塗装した後の乾燥は通常、常温で行えばよいが、加熱することも可能である。

#### 【実施例】

#### 【0064】

以下に実施例を示し、本発明の特徴をより明確にする。

#### <塗料の製造>

表1に示す配合に従い、常法により各原料を均一に混合して塗料を製造した。表1の配合量は重量部にて表示した。なお、塗料製造においては以下の原料を使用した。

・樹脂: アクリル樹脂エマルジョン(メチルメタクリレートスチレンー(2-エチルヘキシルアクリレート)ーメタクリル酸共重合体、pH7.5、固形分50重量%、最低造

膜温度 25℃)

- ・着色顔料: 酸化チタン
- ・分散剤 A: スチレン-マレイン酸共重合物
- ・分散剤 B: ポリオキシアルキレン系化合物
- ・造膜助剤: 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート
- ・増粘剤: ポリウレタン系増粘剤
- ・消泡剤: シリコン系消泡剤
- ・低汚染化剤 A: 中性シリカゾル (pH 7.6、固形分 20 重量%、平均 1 次粒子径 27 nm、電気伝導度 0.6 mS/cm)
- ・低汚染化剤 B: 合成例 1 参照
- ・低汚染化剤 C: 合成例 2 参照
- ・低汚染化剤 D: 合成例 3 参照
- ・低汚染化剤 E: 塩基性コロイダルシリカ (pH 9.5、固形分 20 重量%、平均 1 次粒径 20 nm、電気伝導度 1.7 mS/cm)
- ・低汚染化剤 F: エチルシリケート縮合物 (平均分子量 750)
- ・触媒: ジブチルスズジラウレート

(合成例 1)

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤 A を 500 重量部仕込み、攪拌しながらトリフルオロエタノール 0.3 重量部を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して 24 時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤 B を得た。

(合成例 2)

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤 A を 500 重量部仕込み、攪拌しながらテトラメトキシシラン 1.0 重量部を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して 24 時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤 C を得た。

(合成例 3)

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤 A を 500 重量部仕込み、攪拌しながらメチルトリメトキシシラン 1.0 重量部を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して 24 時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤 D を得た。

【0065】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)	200 (100)
着色顔料	67	67	67	67	67	67	67
分散剤A	2	2	2	2	2	2	2
分散剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
造膜助剤	18	18	18	18	18	18	18
増粘剤	3	3	3	3	3	3	3
消泡剤	3	3	3	3	3	3	3
低汚染化剤A	50 (10)						
低汚染化剤B		50 (10)					
低汚染化剤C			50 (10)				
低汚染化剤D				50 (10)			
低汚染化剤E						50 (10)	
低汚染化剤F							10
触媒							1

( )内は固形分重量を示す

## &lt;試験方法&gt;

## (1) 貯蔵安定性

塗料を製造した後、直ちに粘度を測定した。次に、塗料を容器に入れて密閉し、50℃雰囲気中で30日間貯蔵した後、再び粘度を測定した。

## 【0066】

以上の操作による粘度変化を調べた。評価基準は以下の通りである。なお、粘度の測定にはBH型粘度計を用い、標準状態（温度23℃・相対湿度50%）で行った。

○：粘度変化10%未満

△：粘度変化10%以上50%未満

×：粘度変化50%以上

## (2) 鏡面光沢度

150×120×3mmの透明なガラス板に、すきま150μmのフィルムアプリケーションタを用いて塗料組成物を塗付し、ガラス板を水平に置いて標準状態で48時間乾燥養生した後、JIS K 5600-4-7により鏡面光沢度を測定した。測定角度は60度とした。鏡面光沢度は、数値が大きいほど光沢が良好であり、好ましい塗膜であることを示す。

## (3) タックフリー時間

150×120×3mmの透明なガラス板に、すきま150μmのフィルムアプリケーションタを用いて塗料組成物を塗付し、ガラス板を水平に置いて標準状態で所定時間静置した。次に、ガラス板を水平に置いた状態で塗膜表面に珪砂をふりかけ、その直後にガラス板を

垂直に立てて珪砂を自然落下させた。このとき、珪砂が塗膜表面に残存しなくなるまでの時間を測定した。この時間は短いほど好ましいものである。

(4) 水流滴下面積

150×75×0.8mmのアルミニウム板に、SK#1000プライマー（エポキシ樹脂系プライマー；エスケー化研株式会社製）を乾燥膜厚が30 $\mu$ mとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。次に、塗料組成物を乾燥膜厚が40 $\mu$ mとなるようにスプレー塗装し、標準状態で7日間養生することにより試験体を作製した。

【0067】

以上の方法で得られた試験体を、水平面から60度の角度で固定した後、試験体上端から30mmの位置に水流を連続的に滴下し、その際形成される水膜の面積を測定した。なお、水流の滴下は、試験体上端から約20mm上方に設置された塩化ビニル管（口径3mm）により行った。流量は140ml/minとした。この面積は数値が大きいほど親水性が高く好ましい塗膜であることを示す。

(5) 耐雨筋汚染性

300×150×3mmのアルミニウム板を、上端から3分の1の位置で、内角度が135度になるように折り曲げたものを試験基材とした。この試験基材の凸面に、SK#1000プライマーを乾燥膜厚が30 $\mu$ mとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。次に、塗料組成物を乾燥膜厚が40 $\mu$ mとなるようにスプレー塗装し、標準状態で7日間乾燥養生した。

【0068】

以上の方法で得られた試験体を、面積の広い面を垂直にして大阪府茨木市で南面向きに設置し、3ヵ月間屋外曝露を行った。このとき垂直面における雨筋汚れ状態を目視観察し、汚れの程度に応じて5段階（優：5>4>3>2>1：劣）で評価した。

(試験結果)

試験結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	×
鏡面光沢度	84	85	84	84	85	75	62
タックフリー時間(hr)	8	8	8	8	8	8	48
水流滴下面積(cm <sup>2</sup> )	14	28	18	24	8	13	12
耐雨筋汚染性	3	5	5	5	1	2	2

実施例1～4は、いずれの試験においても良好な結果を得ることができた。これに対し、低汚染化剤を添加しなかった比較例1では塗料の安定性は良好であるが耐雨筋汚染性は問題外であった。一般的なコロイダルシリカを添加した比較例2の塗料組成物は、鏡面光沢度、耐雨筋汚染性において満足できるものではなかった。また一般的なオルガノシリケートを添加した比較例3の塗料組成物は貯蔵安定性、鏡面光沢度、耐雨筋汚染性において満足すべきものではなかった。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】低汚染化剤の保存を簡素化することができ、低汚染化剤をエマルション樹脂塗料と混合した場合の塗料安定性に優れ、しかも耐汚染性にも優れた水性塗料組成物を提供する。

【解決手段】pHが4.0以上10.0以下である合成樹脂エマルション(A)、及び粒子径が1~200nmであり、pHが5.0以上8.5未満である中性シリカゾル(B)を必須成分とし、合成樹脂エマルション(A)の固形分100重量部に対し、中性シリカゾル(B)を固形分換算にて0.1~50重量部含む水性塗料組成物とする。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 3 0 0 6 4
受付番号	5 0 3 0 2 1 3 4 2 1 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年12月25日



特願 2003-430064

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000180287]

1. 変更年月日

1991年 4月25日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府茨木市南清水町4番5号

氏 名

エスケー化研株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019361

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-430064  
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**